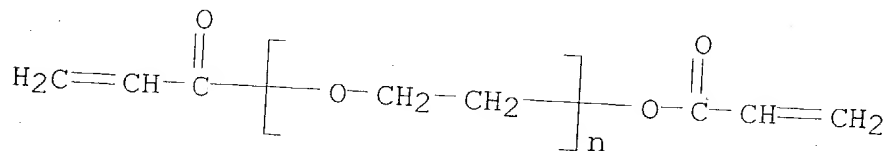


(antistatic, manuf. of)

RN 26570-48-9 HCA

CN Poly(oxy-1,2-ethanediyl), .alpha.-(1-oxo-2-propenyl)-.omega.-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



IC ICM D06M014-18

CC 40-9 (Textiles and Fibers)

IT Silk

Wool

IT (grafted with vinylphosphonates, for improved fire resistance)
 26570-48-9DP, Polyethylene glycol diacrylate, polymers with
 polyester fibers, graft
 (antistatic, manuf. of)

L40 ANSWER 18 OF 31 HCA COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 109:24217 Modification of silk and wool fibers for improved

crease resistance and lightfastness. Tanaka, Yoshio; Ban, Minoru
 (Agency of Industrial Sciences and Technology, Japan; Ban Senko K.
 K.). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62250275 A2 19871031
 Showa, 12 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP
 1986-95394 19860423.

AB The title fibers with good dyeability and abrasion resistance are
 prepd. by first treating wool or silk fibers with epoxy
 compds. and then grafting them with vinyl compds. A bleached silk
 fabric was immersed in 1N KSCN, treated with a compn. contg. 15%
 ethylene glycol diglycidyl ether and 5% Ph glycidyl ether, washed,
 and dried to give a fabric with wt. increase 15%. The fabric was
 then grafted with an emulsion contg. 30% styrene and 10%
 2-hydroxyethyl acrylate for 30 min at 85.degree., and washed to give
 a fabric with graft-wt. increase 38% and good dyeability. The
 fabric showed friction-induced elec. charge 600 V, wrinkle recovery
 angle (Monsanto method) 142.degree. (dry) and 150.degree. (wet),
 yellowing index 16 after exposure to UV rays in a weatherometer for
 300 h, vs 800, 117, 115, and 45, resp., for the untreated fabric.
 T 26403-72-5DP, Polyethylene glycol diglycidyl ether, graft
 copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl
 compds.

(manuf. of, with improved crease resistance, lightfastness and
 abrasion resistance)

N 26403-72-5 HCA

N Poly(oxy-1,2-ethanediyl), .alpha.-(oxiranylmethyl)-.omega.-
 (oxiranylmethoxy)- (9CI) (CA INDEX NAME)

acrylate, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 622-97-9DP, p-Methylstyrene, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and (meth)acrylate compds. 868-77-9DP, Hydroxyethyl methacrylate, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 1985-84-8DP, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 2039-82-9DP, p-Bromostyrene, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and (meth)acrylate compds. 2095-06-9DP, N,N-Diglycidylaniline, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 2157-01-9DP, Octyl methacrylate, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 2224-15-9DP, Ethylene glycol diglycidyl ether, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 2274-13-7DP, N,N-Dibutylacrylamide, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 2370-63-0DP, Ethoxyethyl methacrylate, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 2386-87-0DP, 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 2495-37-6DP, Benzyl methacrylate, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 7251-90-3DP, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 10595-06-9DP, Phenoxyethyl methacrylate, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 13236-02-7DP, Glycerol triglycidyl ether, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 13410-58-7DP, Hydrogenated bisphenol A diglycidyl ether, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 13532-94-0DP, Butoxyethyl methacrylate, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 16096-30-3DP, Propylene glycol diglycidyl ether, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 25736-86-1DP, Polyethylene glycol monomethacrylate, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 26403-72-5DP, Polyethylene glycol diglycidyl ether, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds. 42612-27-1DP, graft copolymers with silk or wool, epoxy compds. and vinyl compds.

(manuf. of, with improved crease resistance, lightfastness and abrasion resistance)

10 ANSWER 19 OF 31 HCA COPYRIGHT 2004 ACS on STN
08:192800 Manufacture of antithrombogenic medical materials based on heparinized collagen. Noitsushiki, Yasuharu; Kodaira, Kazuhiko; Furuse, Masayasu; Miyata, Teruo (Koken Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62038172 A2 19870219 Showa, 4 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1985-177450 19850812.

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-250275

⑤Int. Cl. 4

識別記号

厅内整理番号

④公開 昭和62年(1987)10月31日

D 06 M 13/18
14/06

6768-4 L
6768-4 L

審査請求 有 発明の数 1 (全12頁)

④発明の名称 たんぱく繊維及びたんぱく繊維を含む構造物の改質方法

②特 願 昭61-95394

②出 願 昭61(1986)4月23日

| | | |
|--------|---------------|-----------------------|
| ②発 明 者 | 田 中 芳 雄 | 茨城県筑波郡谷田部町松代5丁目722棟1号 |
| ②発 明 者 | 伴 實 | 京都市右京区西京極西大丸町92 |
| ②出 願 人 | 工 業 技 術 院 長 | |
| ④復代理人 | 弁理士 新実 健郎 | 外1名 |
| ⑦出 願 人 | 伴 染 工 株 式 会 社 | 京都市右京区西京極殿田町20番地 |
| ④代 理 人 | 弁理士 新実 健郎 | 外1名 |

明細書

1. 発明の名称

たんぱく繊維及びたんぱく繊維を含む構造物の改質方法。

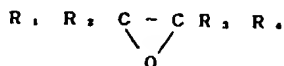
2. 特許請求の範囲

(2) たんぱく繊維及びたんぱく繊維を含む構造物をエポキシ化合物で処理した後、ビニル系化合物でグラフト重合することを特徴とするたんぱく繊維及びたんぱく繊維を含む構造物の改質方法。

(2) 上記たんぱく繊維が家蚕、天蚕、エリ蚕、柞蚕などの絹繊維よりなる特許請求の範囲第1項記載の改質方法。

(3) 上記たんばく繊維が羊毛、モヘヤ、カシマヤ、
兎毛などの獣毛繊維よりなる特許請求の範囲第
1項記載の改質方法。

(4) 上記エポキシ化合物が一般式



(但し式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は水素原

子又は式化合物を安定に存在せしめ、かつたんに繊維との反応を妨げない任意の有機殘基であり、これらは相互に連結して環を形成してもよい)で表される少なくとも1種の化合物である特許請求の範圍第1項～第3項いずれか1項記載の改質方法。

(5) 上記有機残基がニトロ、ニトロソ、シアノ、イソシアノ、ハロゲン、カルボニル、チオカルボニル、カルボキシル、ジチオカルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、アミド、アルコキシル、エポキシ、スルホニル、スルファニル、イミノ、イミド、ホスホニル、ホスフィニル基や、それらの基を置換した、あるいは置換しないアルキル、アルケニル、アルキニル、アラリキル、アリール、アルコキシル、アリールオキシル、アリル、アリルオキシル基からなる群から選ばれるものである特許請求の範囲第4項記載の改質方法。

(6) エポキシ化合物による処理を、アルカリ金属又はアルカリ土金属の中から選ばれた金属の中

性塩ないし弱塩基性塩の1種又はそれ以上の水溶液又は水性溶液の共存下で実施する特許請求の範囲第1項～第5項いずれか1項記載の改質方法。

- (7) 上記エポキシ化合物による処理が、上記構造物にエポキシ化合物又はエポキシ化合物を含有する液状、あるいは粉末状、泡状組成物を含浸させ、予備乾燥することなく、乾熱、蒸熱あるいはマイクロ波処理することによって実施される特許請求の範囲第1項～第6項いずれか1項記載の改質方法。

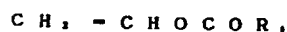
- (8) 上記ビニル系化合物が一般式



(但し式中、 R_1 はH又はアルキル基で、 R_2 はH又はヒドロキシル、アルコキシ、カルボアルコキシ、アルケニルオキシ、ニトロ、ハロゲン、シアノ、アミノ、アミド、カルボニル、チオカルボニル、ジチオカルボキシルなどの基、もしくはそれらの基を置換した、あるいは置換しないアルキル、アリル、アリール、アルケニ

法。

- (10) 上記ビニル系化合物が一般式



(但し式中、 R_1 はヒドロキシル、アミノ、アミド、シアノ、イソシアノ、ニトロ、ハロゲン、エポキシ、イミノ、イミド、カルボニル、チオカルボニル、ジチオカルボキシルなどの基を置換した、又は置換しないアルキル、アリール、アリル、アルケニル基などである) で表わされるビニルアルコール誘導体の中から選ばれた1種又はそれ以上からなる特許請求の範囲第1項～第7項いずれか1項記載の改質方法。

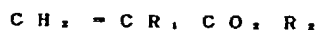
- (11) 上記ビニル系化合物が一般式



(但し式中、 R_1 はH又はアルキル基を示し、 R_2 、 R_3 はH又はヒドロキシル、エポキシ、シアノ、イミノ、イミド、カルボキシル、ハロゲン、カルボニル、チオカルボニル、ジチオカルボキシル、イソシアノ、アルコキシ、アリルオキシ、アリールオキシなどの基を置換

ル、アルキニル、アラリキル、アルコキシ、アリールオキシ、アルカノイルオキシなどの基である) で表わされるスチレンの誘導体の中から選ばれた1種又はそれ以上からなる特許請求の範囲第1項～第7項いずれか1項記載の改質方法。

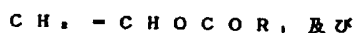
- (9) 上記ビニル系化合物が一般式



(但し式中、 R_1 はH又はハロゲン、アルキル基を示し、 R_2 はヒドロキシル、アミノ、アミド、アルコキシ、エポキシ、イミノ、イミド、ハロゲン、カルボニル、カルボキシル、チオカルボニル、ジチオカルボキシル、アルカノイルオキシ、シアノ、イソシアノ、ニトロなどの基を置換した、あるいは置換しないアルキル、アルケニル、アルキニル、アラリキル、アリール、アリルなどの基である) で表わされるアクリル酸及びメタクリル酸のエステル誘導体の中から選ばれた1種又はそれ以上からなる特許請求の範囲第1項～第7項いずれか1項記載の改質方法。

した、又は置換しないアルキル、アリル、アリール、アルケニルなどの基である) で表わされるアクリルアミドやメタクリルアミドの中から選ばれた1種又はそれ以上からなる特許請求の範囲第1項～第7項いずれか1項記載の改質方法。

- (12) 上記ビニル系化合物が、上記一般式



で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第1項～第7項いずれか1項記載の改質方法。

- (13) グラフト重合が、脱酸素系中で行われる特許請求の範囲第1項～第12項いずれか1項記載の改質方法。

- (14) グラフト重合が、ビニル系化合物の水溶液もしくは水性分散液を上記構造物に含浸させて実施される特許請求の範囲第1項～第13項いずれ

か1項記載の改質方法。

(15)グラフト重合が、重合触媒の使用もしくはエネルギー照射により行われる特許請求の範囲第1項～第14項いずれか1項記載の改質方法。

(16)グラフト重合が、ビニル化合物又はビニル化合物を含有する液状あるいは糊状、泡状組成物を上記構造物に含浸させ、予備乾燥することなく、乾燥、蒸熱あるいはマイクロ波処理することによって実施される特許請求の範囲第1項～第15項いずれか1項記載の改質方法。

発明の解決しようとする問題点

絹や羊毛などたんぱく繊維へビニル化合物を適量グラフト重合したものは、弾力性及び嵩高性を増すため、特に絹の染色加工業界において歓迎されている。しかしビニル化合物の種類によって程度の差異があるとはいえ、従来のグラフト重合では絹や羊毛などたんぱく繊維本来の優雅な光沢や柔軟な風合などが失われ易く、しかも特にスチレンやメチルメタクリレート、アクリロニトリルなど疎水性単量体をグラフト重合すると、グラフト重合体が繊維内に均一に沈積しにくいことから加工ムラが起きやすい他に、染色性や吸湿性の低下あるいは可燃性の増加を伴う。また、ヒドロキシエチルメタクリレートやアクリルアミドなどの親水性単量体をグラフトしたたんぱく繊維は、嵩高性に乏しく硬い触感を与えるという問題があった。

一方、エポキシ化合物をたんぱく繊維に付与させる加工によって、耐光性、耐薬品性、防縮性、防しわ性を付与し得ることが行われた(特公昭47

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は絹や羊毛のようなたんぱく繊維の加工法、詳しくは布、糸、綿状、紙状、粉状のたんぱく繊維及びそれを含む構造物に優れた染色性、帯電防止性、耐光性、防しわ性、嵩高性、ブリーツ性などを付与する化学改質加工法に関するものである。従ってそれら構造物を使用する衣料関連産業はもとより、医療、建築、情報など幅広い分野への用途拡大に貢献すること大である。

従来技術

絹や羊毛などたんぱく繊維は優雅な光沢と、柔軟性、吸湿性、染色性などに優れてはいるが、防しわ性や防縮性、耐光性、ブリーツ性などが劣り、これらの欠点を改良すべく種々の方法が提案されてきた。例えばメラミンホルマリン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、エポキシ樹脂などによる樹脂加工法、あるいは塩化第2錳やタンニン酸などで処理する方法、さらに最近では種々のビニル化合物をグラフト重合する加工法などがある。

-24199,52-38131)が、嵩高性に欠けるし耐摩耗性はそれ程向上しない。本発明者らは上記問題点を解消すべく鋭意研究を行い、優れた光沢と柔軟性及び染色性を有し、かつ制電性、白度、防しわ性、耐光性、嵩高性、ブリーツ性、耐摩耗性の優れた絹又は羊毛などにたんぱく繊維構造物及びたんぱく繊維を含む構造物の製造法を完成したものである。

問題点を解決するための手段

すなわち本発明は、たんぱく繊維構造物及びたんぱく繊維を含む構造物を中性塩水溶液の存在下、種々のエポキシ化合物で処理した後、さらにビニル系単量体をグラフト重合することの特徴とする。たんぱく繊維及びたんぱく繊維を含む構造物にエポキシ化合物を付加させ、繊維中のアミノ基、カルボキシル基、アルコール性及びフェノール性水酸基を封鎖すると、染色性は変わらず吸湿性もあまり低下せずに耐光性、耐薬品性、帯電防止性、防しわ性などが向上することは知られている。しかし耐摩耗性や乾式防しわ性、嵩高性を合成繊維

もしくは合成繊維を含む構造物と同程度にまで向上させることは困難である。しかしながらエポキシ化合物で処理したたんばく繊維構造物及びたんばく繊維を含む構造物に、さらにビニル系化合物をグラフト重合させると、10~15%程度のグラフト重合増量率でも耐摩耗性や、乾式防しわ性、嵩高性が一段と改善される。また従来、多量にグラフト重合させると嵩高性が乏しく、硬い風合を与えるヒドロキシエチルメタクリレートなど(特公昭57-15228に記述)も、ポリエチレングリコールモノメタクリレートやポリプロピレングリコールモノメタクリレート(特公昭57-13665)並みの嵩高性、可操性に富む風合を与える。さらにまた従来、多量にグラフト重合すると後処理工程や製品使用時に変色や脆化を生じやすかったアクリルアミドやメタクリルアミド(特公昭57-15231に記述)も、本発明のごとくたんばく繊維構造物もしくはたんばく繊維を含む構造物をエポキシ化合物で処理した後にグラフト重合させると、N-アルキルあるいはN、N-ジアルキルアクリレートもし

性と、それによって生ずる染色性や汚れムラなどはあまり改善されない。従って本発明における加工工程順は必須のものであり、そのときにおいてのみ初めて2つの工程の相乗効果が現れるものである。

本発明のたんばく繊維とは、家蚕やエリ蚕、天蚕、柞蚕などの絹、羊毛やモヘヤ、カシミヤ、兎毛、人毛など獣毛繊維を含む副産物及び生糸に紡績又は加捻などの加工ならびに精練した糸、すなわち紡糸、撚糸、織糸、編糸、不織糸などすべてのたんばく繊維であり、さらにそれらを1部又は全部を含む構造物である。

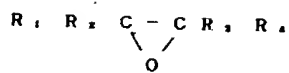
本発明におけるエポキシ化合物による処理は公知の方法(特公昭47-24199, 52-38131)を用いることができる。すなわち水溶性の中性もしくは弱塩基性金属塩の存在下、種々のエポキシ化合物を含む組成物をたんばく繊維構造物又はたんばく繊維を含む構造物に含浸させた後、種々の方法で加熱処理することにより、該構造物の長所を損なわずにエポキシ化合物による加工を行うことができる。

くはメタクリレート並みの優れた加工構造物を与えることがわかった。すなわちエポキシ化合物の付加によってたんばく繊維は上述の性能向上が付与されるとともに、疎水性が増加するためにビニル化合物との親和性が増大し、疎水性ビニル化合物ですらその繊維内拡散が均一かつすみやかになる。またエポキシ化合物付加によって生ずる置換ヒドロキシエチル基の増加はグラフト重合体の沈積座席の均一な増加を伴うために、エポキシ化合物による処理とビニル化合物のグラフト重合処理との組合せにより、個々の処理では予期し得ない相乗効果が発揮されたと考えられる。ちなみに2つの処理順を逆に、すなわち初めにビニル化合物によるグラフト重合を行い、しかる後にエポキシ化合物による処理を行った場合には、個々の処理で得られる利点は得られるものの、欠点は改善されず残されたままとなった。すなわちスチレンなど疎水性単量体を初めにグラフト重合させた後、エポキシ化合物処理をしてもたんばく繊維との親和性が劣るために起因するグラフト重合の不均一

本発明において用いられるエポキシ化合物処理用触媒は、公知のもの、すなわちリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、オスミウムのようなアルカリ金属や、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのようなアルカリ土類金属のカチオンと、弗素、塩基、臭素、ヨウ素、硝酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸、亜硫酸、チオシアン酸、チオ硫酸などのアニオンとからなる水溶性中性塩ないし弱塩基性塩で、1規定水溶液のpHが5.5~9.0の範囲内にあるものが望ましい。

これらの塩を水に溶解し、単独に、あるいはエポキシ化合物を含む組成物中に加えて使用するが、その濃度は一般に0.1~3規定でよく、低すぎると反応促進効果が得られず、高すぎると加熱処理条件や処理繊維構造物の違いによって構造物が部分的に溶解する危険があるので、これら塩の濃度調整には十分な注意が必要である。一般に羊毛や兎毛など柔毛繊維を含む場合で0.1~0.5規定、絹繊維の場合で0.5~1.5規定の範囲が望ましい。

本発明に使用し得るエポキシドは公知のごとく一般式



(但し式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は水素原子又は式化合物を安定に存在せしめ、かつたんばく繊維との反応を妨げない任意の有機残基で、相互に連結して環を形成することができる基である。それら有機残基としてはニトロ、ニトロソ、シアノ、イソシアノ、ハロゲン、カルボキシル、ジチオカルボキシル、カルボニル、チオカルボニル、ヒドロキシル、アミノ、アミド、アルコキシル、エポキシ、スルホニル、スルファニル、イミノ、イミド、ホスホニル、ホスフィニル基や、それらの基を置換した、あるいは置換しないアルキル、アルケニル、アルキニル、アラリキル、アリール、アルコキシル、アリールオキシル、アリル、アリルオキシルなどの基である)で表わされる。それらはアルキレンオキシド類、グリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、エポキシ酸及びその

エステルやアミド類、グリシジルウレタン類、スルホン酸や燐酸のグリシジルエステル類、エポキシシラン類、エポキシアルコール類、エポキシアミン類、ハロゲン化エポキシド類、カルボニルエポキシド類などが包含される。

なおエポキシ化合物処理法は前述の中性もしくは弱塩基性塩水溶液の存在下で行うため、たんばく繊維は十分に膨潤する結果、上述記載のエポキシ化合物のたんばく繊維構造物内への拡散は均一かつ速やかに行われるので、反応は均一に進行する。従って、カルボン酸の無水物や塩化物で処理する方法(特公昭57-30185)のように長鎖化合物が不適当であるようなことはない。これらのエポキシ化合物は1種又は2種以上混合して使用することができるが、該エポキシ化合物分子中のエポキシ基の数、反応性、エポキシ化合物の相互作用を考慮し、かつ加工たんばく繊維の種類と用途に適合するごとく選択して、適宜反応する処理条件を決定することが肝要である。かかるエポキシ化合物はそのまま使用できるが、適当な触媒に溶解

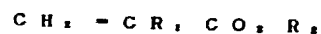
してもよい。すなわち水溶性の場合はそのまま水溶性として使用されるが、水不溶性のものはメタノール、アセトン、ジオキサンなどの水溶性溶剤と水との混合溶媒に溶解するか、又は適当な方法で乳化分散液として、また適当な非水溶媒に溶解して使用できる。使用するエポキシ化合物の量は、たんばく繊維の種類、組織などの他、エポキシ化合物の種類によっても異なるが、たんばく繊維の重量に対して2~30%、好ましくは6~20%である。

なお本発明におけるエポキシ化合物による処理工程は、公知のごとくたんばく繊維をエポキシ化合物を含む配合中に含浸させるか、たんばく繊維にエポキシ化合物を含む噴霧又は発泡組成物を包含させ、加熱処理するものである。乾燥後、乾燥で処理する方法以外の加熱法ならば、蒸熱処理やマイクロ波照射処理などすべての公知の加熱方法が適用できる。

このようにしてエポキシ化合物で処理をしたたんばく繊維構造物又はたんばく繊維を含む構造物

は、常法に従ってソービング、水洗した後、そのまま、あるいは乾燥させて次のグラフト重合加工工程に供する。なお、たんばく繊維を染色し、かつ次のグラフト重合加工工程で脱色せず、さらに種々の後加工時にも何ら障害とならない染料を、塩類と同時に添加した水溶液を用いれば、たんばく繊維の恒久的改質の他に染色をも同時に実施することができる(特公昭48-22874、49-3470)。

エポキシ化合物で処理したたんばく繊維構造物及びたんばく繊維を含む構造物をグラフト重合加工するには、たんばく繊維にグラフト重合する公知の有機単量体はすべて使用できる。中でも有用なものは、一般式



(但し式中、 R_1 はH又はハロゲン、アルキル基を示し、 R_2 はヒドロキシル、アミノ、アミド、アルコキシル、エポキシ、イミノ、イミド、ハロゲン、カルボニル、チオカルボニル、カルボキシル、ジチオカルボキシル、シアノ、イソシアノ、ニトロ基などを置換した、あるいは置換しないア

ルキル、アルケニル、アルキニル、アラリキル、アリアル、アリアルなどの基である)で表わされるアクリル酸及びメタクリル酸のエステル誘導体類で、例えばアクリル酸及び2-クロロアクリル酸、メタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、アリアル、ビニル、ペンチル、フェニル、グリシジル、テトラヒドロフルフリル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシバルミチル、エトキシプロピル、メトキシブチル、エチレングリコール、プロピレングリコールエステルなどが挙げられる。

また一般式



(但し式中、 R_1 はH又はアルキル基を示し、 R_2 、 R_3 はH又はヒドロキシル、エポキシ、シアノ、イミノ、イミド、イソシアノ、カルボニル、ジチオカルボキシル、カルボキシル、チオカルボニル、アルコキシル、アリアルオキシル、アリアルオキシ基などを置換した、又は置換しないアルキル、アリアル、アリアル、アルケニルなどの基である)で表わされるアクリルアミドやメタクリルアミド

も有用で、N-プロピルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N,N-エチル、プロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチルカルボニルブチルメタクリルアミドなどを挙げることができる。

さらに一般式



(但し式中、 R_1 はヒドロキシ、アミノ、アミド、シアノ、イソシアノ、ニトロ、ハロゲン、エポキシ、イミノ、イミド、カルボニル、チオカルボニル、カルボキシル、ジチオカルボキシルなどの基を置換した、又は置換しないアルキル、アリアル、アリアル、アルケニルなどの基である)で表わされるビニルアルコールのエステル類や、一般式



(但し式中、 R_1 はH又はアルキル基で、 R_2 はH又はヒドロキシル、アルコキシル、アルケニルオキシ、カルボアルコキシル、ニトロ、ハロゲン、シアノ、イソシアノ、アミノ、アミド、チオカルボニル、ジチオカルボキシルなどの基、もしくは

それらの基を置換した、あるいは置換しないアルキル、アリアル、アリアル、アルケニル、アルキニル、アラリキル、アルコキシル、アリアルオキシ、アリアルオキシ、アルカノイルオキシ基などである)で表わされるスチレン及びスチレン誘導体が含まれるが、これらに限定されるものではない。なお、これらのビニル単量体は単独で使用しても2種以上を併用してもよい。さらには他のビニル単量体とともに用いてもよいが、その場合には上記ビニル単量体が主成分をなすように配合使用するのが好ましい。

グラフト重合法としては公知の化学開始法の他に、紫外線、 γ 線、電子線などのエネルギー照射法のいずれも使用できるが、通常のラジカル開始剤の存在下、水性媒体中でのグラフト重合法が実用的である。グラフト重合増量率は諸物性を大きく左右し、少なくとも繊維重量の15%以上、望ましくは30~100%が必要であるが、使用するビニル単量体の種類によっては70%以上の増量では繊維の風合が変化するとともに、諸物性値がかえっ

て低下する場合もあるので、該構造物の用途によって適宜に定めることが好ましい。

なおグラフト重合加工は単量体含有液にたんばく繊維を浸透させて処理する方法の他、単量体含有液をたんばく繊維に付着させた後、適当な加熱方法、例えば乾熱又は蒸熱、マイクロ波加熱処理する方法も用いることができる。

グラフト重合加工液には、繊維中への加工液の浸透を迅速かつ円滑に行わせるための界面活性剤、加工液のpH調整のための添加物質、その他加工液の粘度を調整するための調整剤、例えば糊料などの各種助剤を通宜加えてもよい。

本発明方法が適用されるたんばく繊維は、糸状、布状、綿状、紙状、いかなるものでもよく、単独又は2種以上の混紡あるいは混織にも適用できる。また、これら繊維は未精練のもの、精練したもの、いずれであってもよい。

本発明に用いられる開始剤としては、公知のもの、例えば過硫酸のカリウム、ナトリウム、アンモニウムのような過硫酸塩、過酸化水素、過酢酸

又は過酸化ベンゾイルのごとき無機及び有機過酸化物の他、過硫酸塩、過マンガン酸塩などであり、これらは1種又は2種以上用いてもよく、さらにこれらに亜硫酸塩、チオ硫酸塩、2酸化チオ尿素などの還元性化合物を併用し、レドックス重合とすることもできる。

以上のような加工剤を含む加工液をたんばく繊維に付着させる場合には、種々の方法をとることができる。例えば加工液中に浸漬して絞ってもよく、また加工液を噴霧したり、パッティングあるいは下部を加工液に浸漬しているローラを回転させ、その上を通過させたりするなど適宜の方法が用いられる。また、不連続式、連続式のいずれでもよく、布状のものに対しては連続式、例えば加工液を容れた槽内に設けたガイドロールによって布を誘導しながら加工液中に浸漬し、最後にマングルで絞ったり、あるいは多数の細孔を穿ったパイプの上を通し、過剰分の加工液を上記細孔から減圧吸引して除去するなどして生産性をあげることができる。いずれにしてもたんばく繊維に対し

て、できるだけ均一に加工液を付着させるように操作する必要がある。

加工液を付着させる場合の付着量は、たんばく繊維に対して50~350重量%、好ましくは70~200重量%の範囲がよく、グラフト単量体の付着量としては繊維重量に対して10~100重量%、好ましくは30~80重量%の範囲がよく、たんばく繊維の種類、単量体の種類、所望グラフト重合率に応じて上記範囲内から適宜選ぶのがよい。なお、上記範囲外であっても勿論本発明を実施することはできる。

実施例

次に実施例を掲げ本発明をさらに詳細に説明する。なお実施例中に示す%及び部は特に記さない限り、重量%及び重量部であり、加工及びグラフト増量率(%)は $\left(\frac{\text{加工繊維の重量} - \text{未加工繊維の重量}}{\text{未加工繊維の重量}} \right) \times 100$ の式より求めた。

吸湿率(%)は試料を100℃にて8時間乾燥後、精秤し、20℃相対湿度65%の容器中に12時間放置

した後の重量増加率で示した。

摩擦帯電圧(V)は、試料を木綿布を対象として20℃相対湿度65%中でロータリースタティックテスター(興亜商會製 京大化研型)により測定した。

染色性は次の方法によった。

(イ) ラニールイエロー G 0.43 owl%、ジアゾールレッド B 0.23 owl%、イルガランブラウン 2 G L 1.9 owl%を混合し、石ケン2g/l、芒硝5g/lを添加して浴比100倍で90℃40分間染色した後、自記分光光度計により未加工布を対照にして染色布の反射率(ρ)を波長500nm(赤色)と600nm(青色)で測定し、次式よりK/Sを求めた。

$$K/S = (1 - \rho)^2 / 2\rho$$

(ロ) 染色品を目視で判断し、未加工糸の染色濃度を基準100として判定した。

(ハ) 染料の吸着量(%)を測定して評価した。

耐光性は試料にウェザーメーター(東洋理科製 WB-2、135V、16A)を用いて紫外線を300時間照

射した後、酸化マグネシウム板を対照として、上記分光光度計により425、550及び650nmの反射率(各々A、B、C)を測定し、次式より求めた黄変指数(Y)で評価した。

$$Y = 100(C-A)/B$$

染色堅牢度はドライクリーニング L 0860-1974、摩擦 L 0849-1971 に従って試験した。

防しわ性はモンサント法によるしわ回復角を測定して評価した。

実施例 1

精練漂白した16匁付羽二重を1Nチオジアン化カリウム水溶液に浸漬し、2本マングルで約90%に絞液した後、エチレングリコールジグリシジルエーテル15部、フェニルグリシジルエーテル5部、四塩化炭素30部、トリクロロエタン40部、イソプロパノール10部よりなる加工液(浴比約20倍)に浸漬し、70~75℃で3時間処理した。処理後、沸騰アセトン、石鹼水で洗浄、さらに水洗し乾燥した。この処理による重量増加率は15%であった。該繊維に対してスチレン30%、ヒドロキシエチル

メタクリレート10%、非イオン性乳化剤3%、過硫酸アンモニウム3%、ギ酸0.17%を含む水性乳濁液(俗比20倍)に該エポキシ処理絹布を入れ、30分で85℃まで徐々に昇温した後、同温度で30分間グラフト重合加工を行った。常温付近まで冷却した後、水洗、さらに50℃の石鹼水、温水で洗浄後、風乾し、グラフト重合加工絹布を得た。該加工布の風合、光沢は処理前の原布とほとんど変わらず均質であり、かつ嵩高性に富み、表1のごとく帯電防止性、耐光性、染色性にも優れていた。なお比較のため、同加工とも行わない同一絹羽二重を比較例1-1、エポキシ処理のみ行い、グラフト重合加工しない場合を比較例1-2、エポキシ処理をせずグラフト重合加工処理のみ施した場合を比較例1-3とし、それらの諸特性を表1にまとめて示した。同表から明らかなごとく、本実施例のいずれの物性値も各単独加工のみでは得られない優れた値を示しており、本実施例の複合加工により予期し得ない相乗効果が現れるものと考えられる。

表 1

| 試料 | 付加量 (%) | | 吸湿率 (%) | 帯電性 (V) | 防しわ性 (度) | | 染色表面見掛濃度 (g/s) | | 耐光性 (Y) | 断面積 (μ^2) |
|------|------------|------|------------|------------|-------------|-----|-------------------|-----------|------------|--------------------|
| | 7777 | 1888 | | | 乾燥 | 湿润 | 500 μ | 600 μ | | |
| 1-1* | 0 | 0 | 9.6 | 800 | 117 | 115 | 5.5 | 0.89 | 45 | 68 |
| 1-2* | 0 | 15 | 9.0 | 850 | 130 | 136 | 7.0 | 1.3 | 25 | 74 |
| 1-3* | 38 | 0 | 5.6 | 4000 | 119 | 117 | 4.7 | 0.53 | 38 | 112 |
| 1 | 40 | 15 | 10.2 | 600 | 142 | 150 | 8.8 | 2.0 | 16 | 138 |
| 2 | 38 | 13 | 9.4 | 650 | 148 | 157 | 8.2 | 1.9 | 20 | 146 |
| 3 | 36 | 9 | 9.5 | 700 | 140 | 149 | 12.0 | 2.3 | 20 | 140 |

注) 試料1-1、1-2及び1-3は比較例である。

実施例 2

10%チオ硫酸ナトリウム水溶液を100%含浸した精練絹糸(21中/2双)をレゾルシンジグリシジルエーテル15部、パークロルエチレン60部、エタノール15部、n-ヘキサン10部からなる加工液に俗比約15倍で浸漬し、70-75℃で3時間処理した。処理後、実施例1と同様に処理したところ、付加量は13%であった。該繊維に対してエトキシエチルメタクリレート35%、メチルメタクリレート5%、非イオン性乳化剤3%、過酸化ベンゾイル3%、過硫酸0.06%を含む水性乳液(俗比20倍)に該エポキシ処理絹糸を入れ、30分間で80℃とし、この温度でさらに20分間処理した後、実施例1と同様に処理した。該グラフト重合加工糸は2倍以上に膨化して、非常に嵩高性に富んでおり、可撓性の高い風合を持ち、製織性にも優れていた。織布の耐光性、染色性も表1記載のごとく優れていた。

実施例 3

ビニルシクロヘキセンジオキシド10部、フェニ

ルグリシジルエーテル5部、エチルグリシジルエーテル5部、長鎖アルコールのエチレンオキシド付加物からなる起泡剤1.3部、n-オクタン5部、ポリエチレンオキシド系安定剤0.5部、非イオン性界面活性剤15部、シリコン系湿潤剤0.2部に、濃度が1Nになるように臭化カリウム水溶液を加えた処理液を市販のオックス型混合機中で発泡させた。該泡状組成物を精練漂白した16羽羽二重にアプリケーションを用いて塗布し、150%に圧搾含浸させ、そのままガラス容器内に密閉し、2450MHz箱型オーブンに入れ、600Wで3分マイクロ波処理をした。その後、実施例1と同様に処理したところ、付加率は9%であった。該繊維に対してメタクリルアミド10%、N,N-ジ- α -ブチルアクリルアミド30%、非イオン性乳化剤3%、30%過酸化水素水8%、過酸0.1%を含む水性乳液(俗比20%)に該エポキシ処理布を入れ、実施例2と同様に処理したところ、表1に示すように柔軟性、嵩高性、染色性、制電性の他に、防し

わ性に優れた加工布が得られた。なお、ライターの

シンを常法に従って用いた。

実施例 4

グリセリントリグリシジルエーテル15部、ステレンオキシド5部、トリクロルエタン60部、ブタノール10部、デカリン10部とからなるエポキシ加工液と、1Nの酢酸ナトリウム水溶液とを用い、実施例1と同様な条件で作蛋斜子織布を処理したところ、付加量は11%であった。該加工布に対してブチルアクリレート10部、ポリエチレングリコールモノメタクリレート30部とを、ステレン及びヒドロキシエチルメタクリレートとの代わりに用いた実施例1と同様のグラフト加工液を用い、該エポキシ処理布を実施例1と同様に処理したところ、表2に示すごとく嵩高性、制電性にも優れた防しわ性も一段と改善された加工布を得た。比較のため、同一エリ蛋布を両加工とも行わぬ場合を比較例4-1、エポキシ化合物処理のみを比較例4-2、グラフト重合加工のみを比較例4-3として同表に示した。なお、染色試験はエリスロ

表 2

| 試料 | 付加量 (%) | | 吸湿率 (%) | 帯電性 (V) | 防しわ率 (W+F)/2 (%) | カンチレバー 剛軟度 (%) | ユニバーサル 屈曲摩耗(回) (W+F)/2 | 染料吸 着量 (%) |
|-------------------|------------|------|------------|------------|------------------------|----------------------|------------------------------|------------------|
| | グラフト | エポキシ | | | | | | |
| 4-1 ^{*)} | 0 | 0 | 10.5 | 900 | 56 | 68 | 670 | 35 |
| 4-2 ^{*)} | 0 | 11 | 10 | 1000 | 61 | 59 | 1100 | 80 |
| 4-3 ^{*)} | 31 | 0 | 8.2 | 5000 | 59 | 62 | 1050 | 60 |
| 4 | 36 | 11 | 11.3 | 650 | 66 | 56 | 1430 | 95 |

注) 1. 試料4-1、4-2 及び4-3 は比較例である。

2. 防しわ性はモンサント法による回復率%で表した。

3. 剛軟度はカンチレバー法を用いた。

以上、表2からも明らかなように、エポキシ処理のみでは未加工布に対して耐摩耗性と染色性は向上したが、吸湿率は変化なく、帯電性、防しわ性の向上はそれほどでもない。グラフト重合加工のみでは耐摩耗性と染色性は改善されるものの、防しわ性と剛軟度の向上は少ないし、吸湿性、帯電性はかえって悪化している。これに反し本実施例ではいずれの物性値も格段の改善向上が見られ、その効果は各単一加工処理の結果からは予想もできないものである。

実施例 5

水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル10部、プロピレングリコールジグリシジルエーテル15部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート5部、トルエン3部、炭素数11~15の鎖状第2アルコールのエチレンオキシド付加物からなる噴霧安定剤1部、低分子量ポリエチレンと非イオン性界面活性剤を含む乳濁液15部に、濃度が0.8Nになるよう硝酸ナトリウム水溶液を加えた処理液を市販

のノズル振動式噴霧機で噴霧させた。該霧状組成物を精練した兎毛布に塗布し、160%に圧搾含浸させた。以下、実施例3と同様に処理したところ、付加量は16%であった。該布に対してベンジルメタクリレート10部、ブトキシエチルメタクリレート30部とを、エトキシエチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの代わりに用いた実施例2と同様な処理液中で、該エポキシ処理布を実施例2と同様に処理した。増量34%でフェルト化も起こらず、未加工布と風合のほとんど変わらない光沢性のある嵩高い耐光性、染色性の優れた加工布を得た。処理布及び両加工とも行わない原布(比較例5-1)を0.1Nカセイソーダ水溶液に65℃で1時間あるいは1N塩酸水溶液に1時間浸漬した後の溶解性は表3のようであった。また、ミカシオンブリリアントブルーRS1.5%水溶液で染色したときの染色性(比較例5-1を100として)及び染色堅牢度を表3に示した。いずれも未処理布に比較して格段向上した。

実施例 6

プロピレングリコールジグリシジルエーテル15部とグリセリントリグリシジルエーテル15部とを、レゾルシンジグリシジルエーテルの代わりに用い、他は実施例2と同様な処理液でモヘヤ布を実施例2同様に加工したところ、付加量は17%であった。該布に対してp-プロモスチレン10部、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート15部、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート15部とを、スチレンとヒドロキシエチルメタクリレートとの代わりに用いた実施例1と同様の処理液で該エポキシ処理布を、実施例1と同様に処理した。増量40%でフェルト化も起こらず、未加工布と風合のほとんど変わらない光沢性のある嵩高い加工布を得た。実施例5と同様の耐アルカリ、耐酸性試験及び実施例5と同様の染料を用いた染色試験の結果も表3のごとく両加工とも行わない未処理布（比較例6-1）と比較して非常に優れていた。

実施例7

N, N-ジグリシジルアニリン5部とエチレン

グリコールジグリシジルエーテル15部、非イオン性界面活性剤0.2部、濃度が0.8Nになるように加えた塩化カリウム水溶液からなる水性乳濁液に羊毛モスリンを浴比20倍で浸漬し、70℃で3時間処理した。以下、実施例1と同様に処理して付加量13%の処理布を得た。該布に対してp-メチルスチレン30部、ブトキシエチルアクリレート5部、ジエチレングリコールメタクリレート5部とをスチレンとヒドロキシエチルメタクリレートとの代わりに用い、実施例1と同様な処理液中で該エポキシ処理布を実施例1と同様の条件で処理した。増量42%でフェルト化も起こらず、光沢性のある嵩高い加工布を得た。実施例5と同様の耐アルカリ、耐酸性試験での重量減少は表3のようであった。実施例5と同様の染料に対する染色性（比較例7-1を100とした）も表3に示した。なお、両加工とも行わない試料を比較例7-1、エポキシ処理のみの試料を比較例7-2、グラフト重合加工のみの試料を比較例7-3として表3に併記した。

表3

| 試料 | 付加量 (%) | | 染着性 (相対値) | 染色堅牢度 | | | 溶解度 | |
|------|------------|------|--------------|-----------|----|------------|------------------|---------------|
| | グラフト | エポキシ | | フライクレーニンダ | | 湿摩損 (級) | 0.1N-NaOH (%) | 1N-HCl (%) |
| | | | | 変退色 | 汚染 | | | |
| 5 | 34 | 16 | 180 | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 |
| 5-1* | 0 | 0 | 100 | 3 | 3 | 3 | 13 | 6 |
| 6 | 40 | 17 | 200 | 5 | 5 | 5 | 6 | 3 |
| 6-1* | 0 | 0 | 100 | 3 | 3 | 3 | 14 | 8 |
| 7 | 42 | 13 | 200 | 5 | 5 | 5 | 6 | 3 |
| 7-1* | 0 | 0 | 100 | 3 | 3 | 3 | 12 | 6 |
| 7-2* | 0 | 13 | 140 | 4~5 | 4 | 4~5 | 10 | 5 |
| 7-3* | 38 | 0 | 110 | 4 | 4 | 4 | 14 | 8 |

注) 試料5-1、6-1、7-1、7-2及び7-3は比較例である。

同表から明らかなごとく、グラフト重合加工のみでは耐薬品性はかえって悪く、染色性もムラになるなどあまり改善されないし、エポキシ処理のみではいずれも特性は向上するものの、実用的にはまだ不十分であった。しかるに本実施例のごとく両加工を組み合わせた結果、各加工処理単独の結果からは予想し得ない相乗効果が現れたと思われる、非常に優れた諸性質が得られた。

実施例 8

エリ蛋糸を0.8 Nのチオシアン化リチウム水溶液に浸漬し、100%に絞液した後、エピクロロヒドリン10部、ビス(2,3-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート5部、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル5部、パークロルエチレン40部、ヘキサン20部、ブタノール10部、メタノール10部からなる加工液に倍比15倍で浸漬し、80℃で2時間30分加熱をし、以下実施例1と同様に処理した。付加量は16%であった。該糸に対してオクチルメタクリレート30部、フェノキエチルメタクリレート10部とをスチレンとヒ

に架橋が起こるので上記諸特性は改善されるものの、嵩高性に欠け、耐摩耗性もそれほど向上しない。しかるに本発明のごとくエポキシ化合物処理後、グラフト重合加工することによって、上記各単一加工処理によっては改善されない特性を、予測し得ない相乗効果的規模で改善することができた。

発明の効果

このように本発明ではたんばく繊維構造物又はたんばく繊維を含む構造物をまずエポキシ化合物で処理し、それら官能性アミノ酸残基を置換ヒドロキシエチル化することによって、適度な親水性あるいは疎水性を均一に付与させる。その際、たんばく繊維の特徴を損なうことなく、防しわ性、耐光性、耐薬品性などが恒久的に付与される。次いでビニル化合物をグラフト重合すると、エポキシ化合物処理をしない場合と比較して、格段に均一に繊維内にグラフト重合体が沈積されるために、グラフト効率が大幅に増加するとともに、多量のビニル単量体をグラフト重合させても、該グラフ

ドロキシエチルメタクリレートとの代わりに用い、実施例1と同様な処理液中で該エポキシ処理糸を実施例1と同様の条件で処理をした。付加量は37%で光沢があり、製織性もよい嵩高い加工糸を得た。

実施例 9

ポリエステル/羊毛が50/50の混紡サージを0.3Nのチオシアン化カリウム水溶液に浸漬し、100%に絞液した後、実施例6と同様のエポキシ化合物加工液で実施例6と同様に処理をした後、さらに以下も実施例6と同様にグラフト重合加工処理をし、フェルト化も起こらず、光沢性のある嵩高い加工布を得た。耐薬品性、防しわ性、吸湿性などが未加工布に比較して非常に優れていた。

以上、実施例及び比較例を調べれば明らかなように、たんばく繊維にビニル化合物をグラフト加工すると、グラフト重合体の沈積が均一でなくムラになりやすい他、本質的に架橋が起こっていないので防しわ性、耐薬品性、耐光性などがそれほど向上しない。他方、エポキシ化合物処理は均一

ト重合繊維構造物の物性の低下や、経時変化による変色や脆化も起こらないことが確認される。従って嵩高性や耐摩耗性、ブリーツ性が向上するばかりか、優れた光沢と柔軟性を損なうことなく、帯電防止性、白度、防しわ性、耐光性などが著しく改良されたたんばく繊維構造物もしくはたんばく繊維を含む構造物を得ることができる。

特許出願人 工業技術院長 等々力 達

(外1名)

指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所長 岡太 昭

復代理人 新 実 健 郎

(外1名)